

顶空气相色谱质谱法测定烟用纸张中 4 种甲基环硅氧烷

汪宣, 朱翔*, 徐继俊, 徐文君
(上海烟草包装印刷有限公司, 上海 200137)

摘要: **目的** 研究烟用纸张中六甲基环三硅氧烷(D3)、八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)及十二甲基环六硅氧烷(D6)的顶空气相色谱质谱检测法。**方法** 样品经 90 °C 顶空平衡 30 min 后, 以正硅酸四(三甲基硅)酯为内标, 通过选择性离子检测(Selected Ion Monitor, SIM)模式对商标纸、内衬纸及接装纸中 4 种甲基环硅氧烷进行检测, 并以内标法定量。**结果** 检出限为 0.000 2~0.002 9 mg/m², 回收率为 87.0%~104.2%, 精密度为 0.3%~7.7%。在顶空三相平衡状态下, 气相组成中甲基环硅氧烷含量与原始烟用纸张或标准溶液中该组分含量成正比关系。典型样品中甲基环硅氧烷整体含量水平为商标纸>内衬纸>接装纸, 检出值均小于欧盟 0.1% (质量分数) 的参考限值。**结论** 本研究建立一种烟用纸张中甲基环硅氧烷的稳定、高灵敏度的检测方法, 并解析三相平衡原理, 为进一步完善烟用纸张质量安全评价手段提供技术支撑。

关键词: 烟用纸张; 甲基环硅氧烷; 顶空气相色谱质谱; 三相平衡

中图分类号: TB487

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2025)05-0158-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.05.020

Determination of 4 Kinds of Methylcyclsiloxane in Paper for Cigarette by Headspace Gas Chromatography-mass Spectrometry

WANG Xuan, ZHU Xiang*, XU Jijun, XU Wenjun

(Shanghai Tobacco Package Printing Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) method for the determination of hexamethyldisiloxane (D3), octamethyltrisiloxane (D4), decamethyltetrasiloxane (D5), and dodecamethylpentasiloxane (D6) in cigarette paper. The samples were equilibrated at 90 °C for 30 min in the headspace. Tetramethylsilane tetraethoxysilicate was used as the internal standard. The four kinds of methylcyclsiloxane in the trademark paper, inner liner paper and tipping paper were detected by selected ion monitoring (SIM) mode and quantified by the internal standard method. The detection limit was 0.000 2-0.002 9 mg/m², the recovery rate was 87.0%-104.2%, and the precision was 0.3%-7.7%. Under the three-phase equilibrium state of headspace, the content of methylcyclsiloxanes in the gas phase was proportional to the content of the component in the original cigarette paper or standard solution. The overall content level of methylcyclsiloxanes in typical samples was in the order of trademark paper>inner liner paper>tipping paper, and the detected values were all less than the reference limit of 0.1% (mass fraction) in the EU. A stable and highly sensitive detection method for methylcyclsiloxanes in cigarette paper is established in this study, and the principle of three-phase equilibrium is analyzed, providing technical support for further

收稿日期: 2024-07-26

基金项目: 上海烟草集团有限责任公司科技项目 (K2023-2-027P)

*通信作者

improving the quality and safety evaluation methods of cigarette paper.

KEY WORDS: cigarette paper; methylcyclsiloxane; headspace gas chromatography-mass spectrometry; three-phase equilibrium

甲基环硅氧烷作为制备硅油等有机硅高聚物的重要中间体^[1-2], 是一种以二甲基二氯硅烷水解、分离、精馏合成的以硅氧烷为主链的环状化合物。根据欧盟批准的统一分类和标签(ATP15), 典型甲基环硅氧烷如八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)等可能会破坏生育能力, 对水生生物有剧毒并持续产生影响^[3-8], 已被列入欧盟高度关注物质, 欧盟(EU)2018/35号修订案及国际生态纺织品标准等对相关产品提出限量要求。

卷烟商标纸、内衬纸、接装纸为典型的烟用纸张, 其中: 商标纸为印有商标、条码、图案、文字等内容, 将一定数量的卷烟包装成盒的专用纸, 也称盒包装纸; 内衬纸为衬于卷烟软盒或硬盒等的内层, 对卷烟起一定保护作用的专用纸; 接装纸为用于烟用滤棒与卷烟烟支卷接在一起的专用纸^[9-10]。在烟用纸张生产过程中, 所用水溶性油墨及光油中可能使用甲基环硅氧烷类物质, 主要发挥消泡、平滑、改变表面张力的作用^[11]。当此类烟用纸张与卷烟直接或间接接触时, 残留的甲基环硅氧烷物质可能迁移至烟支中, 从而影响卷烟的风味品质, 对消费者的健康带来风险。

为检测卷烟包装印刷品中甲基环硅氧烷的残留水平, 需要有针对性地建立检测方法。目前, 相关国家、行业标准及报道主要采用气相色谱^[12-14]、气相色谱质谱结合液相萃取^[15-17]等方式检测分析相关产品中的甲基环硅氧烷类物质, 以硅橡胶、药用胶塞及地下水等为分析对象, 而纸质包装材料中甲基环硅氧烷的测定及研究鲜有报道。基于此, 本文拟采用顶空气相色谱质谱法(Headspace Gas Chromatography Mass Spectrometry, HS-GC/MS)测定烟用纸张中 4 种典型的甲基环硅氧烷(D3—D6), 以典型烟用纸张商标纸、内衬纸及接装纸为样品基质, 充分考虑纸张基质对顶空平衡的影响, 分析烟用纸张中甲基环硅氧烷的残留情况。

1 实验

1.1 仪器、材料、标准品与试剂

主要仪器: 7697A-7890B-5977C 顶空-气相色谱质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; XPE204 电子天平, 瑞士 Mettler 公司; 5804R 离心机, 德国 Eppendorf 公司; Talboys 漩涡振荡器, 美国 Henry Troemner 公司。

材料: 商标纸样品, 上海烟草包装印刷有限公司提供; 内衬纸样品, 上海金叶包装材料有限公司提供; 接装纸样品, 上海塔恩包装材料有限公司提供。

标准品与试剂: 六甲基环三硅氧烷(97.0%), 美

国 Sigma-Aldrich 公司; 八甲基环四硅氧烷(分析纯), Sigma-Aldrich 公司; 十甲基环五硅氧烷(99.0%), 上海安谱实验科技股份有限公司; 十二甲基环六硅氧烷(98.0%), 东京化成工业株式会社; 正硅酸四(三甲基硅)酯(99.7%), 美国 CATO Research Chemicals Inc; 三醋酸甘油酯(99.0%), 上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 标准溶液配制

1.2.1 内标溶液配制

准确称取 250 mg 正硅酸四(三甲基硅)酯, 放入 50 mL 容量瓶, 以正己烷为溶剂配制浓度为 5 000 $\mu\text{g/mL}$ 的一级内标储备溶液, 再以三醋酸甘油酯为溶剂配制浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的二级内标储备溶液及 1 $\mu\text{g/mL}$ 的内标工作溶液。

1.2.2 工作溶液配制

称取 4 种甲基环硅氧烷标准品各 100 mg, 放入 50 mL 容量瓶, 以正己烷为溶剂配制浓度为 2 000 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准储备液, 再以三醋酸甘油酯为溶剂配制浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的二级标准储备溶液, 以及浓度为 5、2、1、0.5、0.2、0.1、0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的含 1 $\mu\text{g/mL}$ 内标溶液的系列标准工作溶液。

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件

平衡温度为 90 $^{\circ}\text{C}$, 平衡时间为 30 min, 定量环温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度为 210 $^{\circ}\text{C}$, 气相色谱法(Gas Chromatography, GC)循环时间为 60 min, 色谱柱为 Supelco VOC 专用色谱柱(60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.8 μm), 进样口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$, 载气为氦气(纯度 $\geq$ 99.999%), 恒流流速为 2 mL/min, 分流比为 10:1。程序升温流程如下: 初始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 然后以 4 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min。

1.3.2 质谱条件

离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 测定方式为选择性离子检测(Selected Ion Monitor, SIM); 目标分析物及内标物的 SIM 条件见表 1。

1.4 方法

裁取相应面积的烟用纸张样品, 商标纸面积为 121 cm², 内衬纸面积为 170 cm², 接装纸面积为 80 cm², 试样应包含主包装面。将所裁试样印刷面朝里卷成筒状, 立即放入顶空瓶, 再加入 1 mL 内标溶液, 密封后进行 HS-GC/MS 分析。

表1 目标分析物及内标物的SIM条件
Tab.1 SIM conditions of target analyte and internal standard

CAS 编号	物质名称	简称	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 (<i>m/z</i>)
541-05-9	六甲基环三硅氧烷	D3	207	96、191
556-67-2	八甲基环四硅氧烷	D4	281	265、193
541-02-6	十甲基环五硅氧烷	D5	355	73、267
3555-47-3	正硅酸四(三甲基硅)酯	ISTD	281	147、369
540-97-6	十二甲基环六硅氧烷	D6	341	429、73

2 结果与分析

2.1 色谱柱的选择

考察3种色谱柱DB-1 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)、DB-WAX (60 m×0.32 mm×0.25 μm)及VOC专用色谱柱(60 m×0.32 mm×1.8 μm)研究D3—D6的分离情况,结果见图1。由图1可知,使用DB-1色谱柱时,难以有效分离D6和三醋酸甘油酯溶剂;使用DB-WAX色谱柱时,D3及D6的峰形较差;使用VOC专用色谱柱时,能有效分离4种被测物,且峰形良好,因此实验选择VOC专用色谱柱。

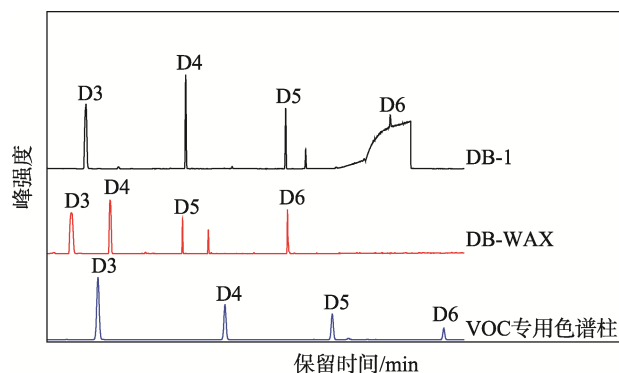


图1 色谱柱选择实验结果
Fig.1 Selection experiment results of chromatographic column

2.2 平衡温度及平衡时间优化

样品平衡温度及平衡时间将影响信号强度和检测重复性,以阳性商标纸样品为对象,考察70、80、90、100、110℃平衡温度下谱图的响应及重复性,实验结果见图2a,可见随着平衡温度由70℃升至110℃,信号绝对响应逐渐提升。通过每种平衡温度下的信噪比及3组平行样间的相对标准偏差对信号响

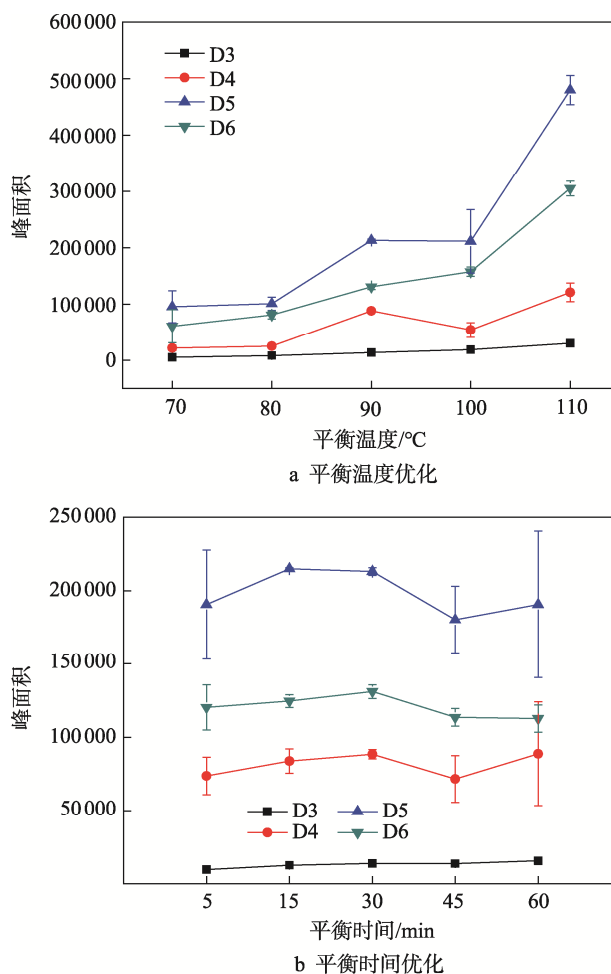


图2 平衡温度、平衡时间优化实验结果
Fig.2 Optimization experiment results of equilibrium temperature and equilibrium time

应及检测重复性进行量化分析,当平衡温度由70℃升至90℃时,4种被测物的信噪比区间由4.6~106.9(70℃)、11.7~142.7(80℃)提升为16.1~302.5(90℃);90℃条件下,3组平行样间4种被测物检测值相对标准偏差为1.6%~3.6%,说明检测重复性良好。当平衡温度继续升高至100、110℃时,4种被测物的信噪比区间提升至21.9~337.5(100℃)及30.4~583.5(110℃),3组平行样间4种被测物检测值相对标准偏差为3.1%~26.5%(100℃)及2.1%~13.5%(110℃),说明检测重复性变差,且100℃以上平衡温度将导致纸张变形变黄。综合上述结果,实验选择平衡温度为90℃。

选取平衡时间为5、15、30、45、60 min,实验结果见图2b,可见平衡时间为30 min时具有良好的信号响应及检测重复性,后续实验选择此时间。

2.3 基质校正剂的选择

顶空分析时,为减少基质效应,常加入基质校正剂,使样品分析时与标准溶液具有相同的溶剂,从而提高样品定量分析结果的准确性。本实验分别选择正

己烷及三醋酸甘油酯作为基质校正剂, 以被测物峰面积相对标准偏差来考察基质校正后检测的重复性, 结果见图 3。由图 3 可知, 以三醋酸甘油酯为基质校正剂时, 4 种目标物质峰面积重复性良好, 为 4.0%~5.5%; 以正己烷为基质校正剂时, 峰面积重复性较差, 为 14.7%~27.7%, 因此实验选择三醋酸甘油酯作为基质校正剂。

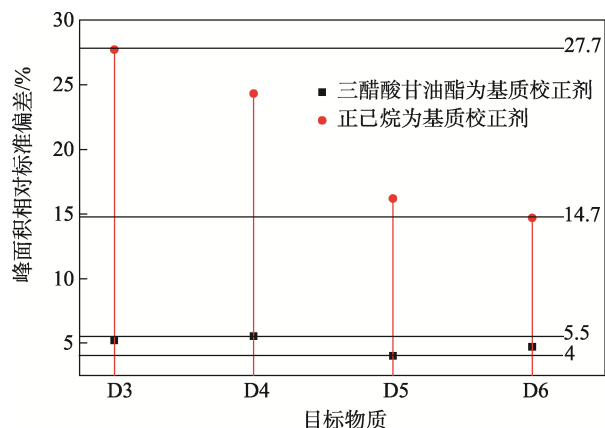


图 3 基质校正剂选择实验

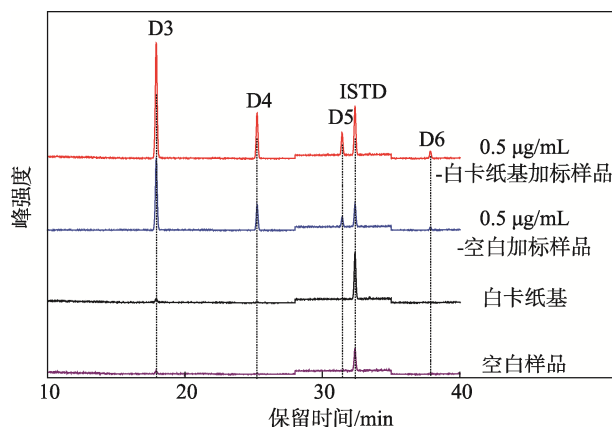
Fig.3 Selection experiment of matrix correction agent

2.4 纸张基质对被测物响应的影响

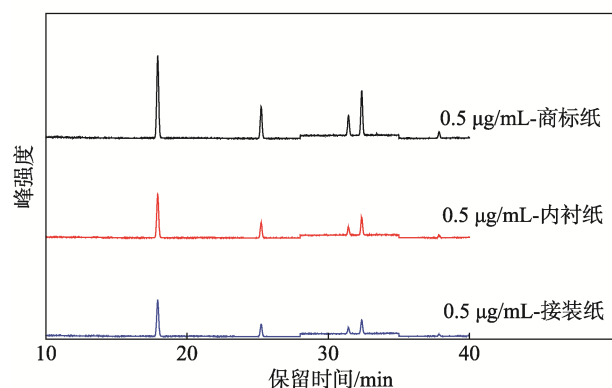
一般分析时顶空瓶中为两相平衡^[18-19], 由于本研究中分析对象为纸张类样品, 加入三醋酸甘油酯后顶空瓶中存在气、液、固三相平衡。为考察纸张基质对样品分析信号的影响, 以典型白卡纸为基质考察空白样品及加标样品 (加标浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$) 色谱图, 结果见图 4a。由图 4a 可知, 当加入白卡纸基后, 空白样品中 4 种目标物质的响应相较于不加白卡纸基没有明显变化, 而加标样品中 4 种目标物质响应相较于不加白卡纸基有显著增强, 说明白卡纸基的加入有利于提升被测物信号, 且不增加空白信号干扰。进一步采用加标阳性样品考察以商标纸、内衬纸、接装纸样品为基质时的被测物信号响应, 结果见图 4b。由图 4b 可知, 被测物响应差异显著, 说明纸张基质对其影响较大。

2.5 内标物的校正

2.4 节的实验结果表明, 纸张基质会影响被测物信号, 为在一定程度上校正纸张基质的影响, 在样品制样中加入正硅酸四 (三甲基硅) 酯内标物, 通过内标校正后的谱图见图 5。由图 5 可知, 内标校正后商标纸、内衬纸、接装纸加标样品的响应差异较小, 说明该内标能有效校正因纸张基质不同导致的信号影响波动。为进一步减小样品基质的影响, 标准曲线建立时, 实验尽量选取与样品基质较为接近的纸基加入顶空瓶, 再加入系列标准工作溶液进行分析。



a 白卡纸基及加标样品的响应对比



b 商标纸、内衬纸、接装纸加标样品的响应对比

图 4 纸张基质对被测物响应的影响

Fig.4 Effect of the paper on the measured compounds

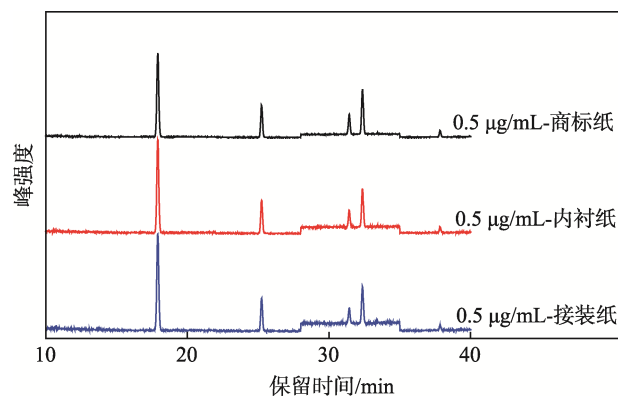


图 5 3 种纸张加标样品的内标校正谱图

Fig.5 Calibration spectra of three kinds of spiked samples

2.6 方法评价

2.6.1 烟用纸张中甲基环硅氧烷组分三相平衡分析

顶空瓶中涉及烟用纸张或样品基质、有机溶剂或标准溶液以及气相部分, 属于气、液、固三相平衡系统。目前, 相关文献和报道中主要为针对顶空中两相平衡体系分析原理的解析^[20], 未关注顶空分析中三相平衡体系。基于此, 对本文采用的三相平衡体系进行研究, 通过测定顶空中甲基环硅氧烷的气相浓度, 进而测定该挥发性组分在烟用纸张中的原始浓度 C_0 。

在一定温度下,甲基环硅氧烷组分在气相、液相和固相三相中达到平衡时,在固气、固液和液气两相中也分别达到平衡。该挥发性组分在两相中的浓度比定义为分配常数,固气分配常数、固液分配常数、液气分配常数分别见式(1)~(3)。

$$K_1 = \frac{C_{sa}}{C_a} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{C_{sl}}{C_l} \quad (2)$$

$$K_3 = \frac{C_l}{C_a} \quad (3)$$

式中: K_1 为固气分配常数; C_{sa} 为与气相部分接触的烟用纸张中甲基环硅氧烷组分的平衡浓度; C_a 为甲基环硅氧烷组分在气相中的平衡浓度; K_2 为固液分配常数; C_{sl} 为与液相部分接触的烟用纸张中甲基环硅氧烷组分的平衡浓度; C_l 为甲基环硅氧烷组分在液相中的平衡浓度; K_3 为液气分配常数。

气固、液固、气液的体积比分别见式(4)~(6)。

$$\beta_1 = \frac{V_a}{V_{sa}} \quad (4)$$

$$\beta_2 = \frac{V_l}{V_{sl}} \quad (5)$$

$$\beta_3 = \frac{V_a}{V_l} \quad (6)$$

式中: β_1 为气固相比; V_a 为平衡时气相部分的体积; V_{sa} 为平衡时与气相部分接触的烟用纸张体积; β_2 为液固相比; V_l 为平衡时液相溶剂的体积; V_{sl} 为平衡时与液相部分接触的烟用纸张体积; β_3 为气液相比。

在封闭的体系内,三相体系的质量平衡方程见式(7)。

$$C_0 V_p = C_{sa} V_{sa} + C_{sl} V_{sl} + C_a V_a + C_l V_l \quad (7)$$

式中: C_0 为烟用纸张中甲基环硅氧烷组分的原始浓度; V_p 为烟用纸张的体积,见式(8)。

$$V_p = V_{sa} + V_{sl} \quad (8)$$

将式(1)~(6)代入式(7)得到式(9)。

$$C_0 V_p = C_a V_{sa} \left(K_1 + \frac{K_2 K_3 \beta_1}{\beta_2 \beta_3} + \beta_1 + \frac{K_3 \beta_1}{\beta_3} \right) \quad (9)$$

根据式(9)可得式(10)。

$$C_a = \frac{C_0 V_p}{V_{sa} \left[K_1 + \frac{K_2 K_3 \beta_1}{\beta_2 \beta_3} + \beta_1 + \frac{K_3 \beta_1}{\beta_3} \right]} \quad (10)$$

根据式(1)~(6)和式(8)可得式(11)。

$$\frac{V_p}{V_{sa}} = \frac{V_{sa} + V_{sl}}{V_{sa}} = \frac{\beta_1 + \beta_2 \beta_3}{\beta_2 \beta_3} \quad (11)$$

将式(11)代入式(10)可得式(12)。

$$C_a = C_0 \frac{\beta_1 + \beta_2 \beta_3}{K_1 \beta_2 \beta_3 + K_2 K_3 \beta_1 + K_3 \beta_1 \beta_2 + \beta_1 \beta_2 \beta_3} \quad (12)$$

在一定条件下,对于一个给定的平衡系统,根据热力学定律, K_1 、 K_2 、 K_3 、 β_1 、 β_2 、 β_3 为常数,令 $K' = (\beta_1 + \beta_2 \beta_3) / (K_1 \beta_2 \beta_3 + K_2 K_3 \beta_1 + K_3 \beta_1 \beta_2 + \beta_1 \beta_2 \beta_3)$, 可得式(13)。

$$C_a = C_0 K' \quad (13)$$

由式(13)可知,在平衡状态下,气相组成中甲基环硅氧烷组分含量与原始烟用纸张中的含量成正比,因此只要测定平衡时顶空中甲基环硅氧烷组分的气相浓度,就可以测定该挥发性组分在烟用纸张中的原始浓度 C_0 。

2.6.2 烟用纸张中甲基环硅氧烷残留量方法评价

分别取商标纸原纸 121 cm²、内衬纸原纸 170 cm²、接装纸原纸 80 cm²,在 90 °C 条件下至少处理 2 h,再将所裁纸样卷成筒状放入顶空瓶。分别加入系列标准工作溶液 1 mL,密封后进行 HS-GC/MS 分析,结果见表 2。

实验分别取商标纸原纸、内衬纸原纸、接装纸原纸作为样品基质,各基质分别添加低(0.1 μg/mL)、中(0.5 μg/mL)、高(1 μg/mL)3个水平的标准溶液,每个水平制备3份平行样品,并同步制备3份基质空白样品,测定4种甲基环硅氧烷类物质的含量。本文以加标样品检出值的3倍标准偏差表示检出限,10倍标准偏差表示定量限,以每种基质对应9份加标样品的检出值与理论值的比值计算回收率,以检出值的相对标准偏差计算精密度。

由表2可知:商标纸原纸为基质时,检出限为0.000 4~0.000 6 mg/m²,回收率为87.0%~104.2%,精密度为1.3%~6.0%;内衬纸原纸为基质时,检出限为0.000 2~0.001 4 mg/m²,回收率为91.7%~100.2%,精密度为0.5%~7.7%;接装纸原纸为基质时,检出限为0.000 2~0.002 9 mg/m²,回收率为90.6%~101.4%,精密度为0.3%~7.7%;3种类别纸张的工作曲线线性相关系数 R^2 均>0.998,说明线性关系良好。结果表明,该分析方法灵敏度高,回收率高,精密度良好。

2.6.3 典型商标纸、内衬纸、接装纸残留量检测

采用建立的 HS-GC/MS 对9种典型商标纸、10种典型内衬纸及5种典型接装纸进行检测,结果见表3,其中ND表示未检出。由表3可知,整体检出情况商标纸>内衬纸>接装纸,商标纸中9号样品检出值较高,D6达到0.309 6 mg/m²(质量分数0.000 1%);内衬纸中12号样品检出值略高,D6达到0.021 5 mg/m²(质量分数0.000 06%);接装纸中4种被测物检出值均低于定量限;所有样品的检出值均远小于欧盟0.1%(质量分数)的参考限值。

试样中,甲基环硅氧烷的含量与质量分数间的换算见式(14)。

$$W_i = \frac{C_i}{m} \times A \quad (14)$$

表 2 HS-GC/MS 分析结果
Tab.2 Results of HS-GC/MS analysis

纸张类别	物质名称	线性范围/(mg·m ⁻²)	线性相关系数 R ²	检出限/(mg·m ⁻²)	定量限/(mg·m ⁻²)	回收率/%	精密度/%
商标纸	D3	0.004 1~0.165 3	0.999 9	0.000 4	0.001 5	87.0~94.5	1.8~6.0
	D4		0.999 9	0.000 4	0.001 3	90.4~95.6	1.3~3.7
	D5		0.999 7	0.000 6	0.001 9	97.4~104.2	1.3~2.2
	D6		0.999 9	0.000 6	0.002 0	100.4~103.4	2.1~2.5
内衬纸	D3	0.002 9~0.117 6	0.998 2	0.000 4	0.001 2	91.7~96.2	0.5~3.9
	D4		0.999 4	0.000 2	0.000 6	95.5~96.9	0.5~2.5
	D5		0.999 9	0.000 6	0.002 1	97.8~99.9	1.1~3.5
	D6		0.998 4	0.001 4	0.004 5	98.9~100.2	2.4~7.7
接装纸	D3	0.006 3~0.250 0	0.999 0	0.000 3	0.001 1	90.6~97.1	0.8~3.4
	D4		0.999 6	0.000 2	0.000 6	94.0~98.6	0.5~3.0
	D5		0.999 9	0.001 6	0.005 2	99.9~100.7	0.3~4.2
	D6		0.999 8	0.002 9	0.009 6	98.0~101.4	2.9~7.7

表 3 典型商标纸、内衬纸、接装纸中甲基环硅氧烷残留量检测结果
Tab.3 Test result of methylcyclsiloxane residue in typical trademark paper, inner liner paper and tipping paper

序号	样品类型	D3/(mg·m ⁻²)	D4/(mg·m ⁻²)	D5/(mg·m ⁻²)	D6/(mg·m ⁻²)
1	商标纸	低于定量限	0.012 1±0.000 6	0.026 4±0.001 0	0.019 7±0.002 1
2		低于定量限	0.002 7±0.000 1	0.008 7±0.000 2	0.022 3±0.001 5
3		0.006 6±0.000 7	0.020 7±0.000 9	0.053 6±0.002 6	0.107 4±0.006 7
4		0.002 6±0.000 1	0.010 6±0.001 1	0.049 7±0.001 4	0.026 4±0.002 4
5		0.004 0±0.000 0	0.026 6±0.000 3	0.022 1±0.000 1	0.020 7±0.000 4
6		0.003 1±0.000 1	0.025 4±0.000 5	0.046 6±0.003 7	0.063 6±0.006 8
7		ND	0.004 3±0.000 1	0.017 6±0.001 1	0.014 4±0.001 4
8		0.003 6±0.000 1	0.031 2±0.001 8	0.049 9±0.001 1	0.060 0±0.001 9
9		0.002 5±0.000 3	0.015 6±0.001 2	0.114 7±0.008 5	0.309 6±0.033 2
10	内衬纸	ND	ND	ND	ND
11		ND	0.001 3	低于定量限	ND
12		0.002 0±0.000 1	0.002 7±0.000 1	0.009 9±0.000 8	0.021 5±0.001 4
13		ND	低于定量限	ND	ND
14		ND	0.003 1±0.000 1	0.005 1±0.000 1	0.010 7±0.000 8
15		ND	低于定量限	低于定量限	低于定量限
16		ND	0.000 7±0.000 1	低于定量限	0.007 6±0.000 3
17		低于定量限	0.003 1	0.006 6±0.000 5	0.011 1±0.000 8
18		ND	0.001 7	0.004 5±0.000 1	0.014 8±0.000 4
19	接装纸	ND	低于定量限	ND	ND
20		ND	低于定量限	ND	ND
21		ND	低于定量限	ND	ND
22		ND	低于定量限	ND	ND
23		ND	低于定量限	ND	ND
24		低于定量限	低于定量限	ND	ND

式中: W_i 为试样中甲基环硅氧烷 i 的质量分数;
 C_i 为试样中甲基环硅氧烷 i 的含量, mg/m^2 ; m 为试样质量, g ; A 为试样面积, m^2 。

3 结语

本文建立一种烟用商标纸、内衬纸、接装纸 3 种类型烟用纸张中 D3—D6 共 4 种甲基环硅氧烷的测定方法, 优化了色谱柱、平衡温度、平衡时间、基质校正剂等实验条件, 并首次对顶空三相平衡体系进行解析。该方法操作简便、回收率高、精密度良好, 降低了纸基的影响, 有效利用检测商标纸、内衬纸及接装纸。检测结果显示, 4 种甲基环硅氧烷的检出值均远小于欧盟的参考限值。该研究为烟用纸张中甲基环硅氧烷的现状评估及检测提供了数据参考及方法支撑。

参考文献:

- [1] 胡娟, 肖楠, 李文强, 等. 2023 年国内有机硅进展[J]. 有机硅材料, 2024, 38(3): 73-90.
HU J, XIAO N, LI W Q, et al. Progress of Silicone in China in 2023[J]. Silicone Material, 2024, 38(3): 73-90.
- [2] LI F F, LI C H, JI C D, et al. Synthesis and Properties of $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ Solid Acid Catalysts for the Preparation of Polydimethylsiloxane (PDMS) via Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) Ring-Opening[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019, 56(1): 86-95.
- [3] LEE J, KIM K, PARK S M, et al. Effects of Decamethylcyclopentasiloxane on Reproductive Systems in Female Rats[J]. Toxics, 2023, 11(4): 302.
- [4] JEAN P A, PLOTZKE K P. Chronic Toxicity and Oncogenicity of Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in the Fischer 344 Rat[J]. Toxicology Letters, 2017, 279: 75-97.
- [5] CANTU M A, DURHAM J A, MCCLYMONT E L, et al. Low Dietary Uptake Efficiencies and Biotransformation Prevent Biomagnification of Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and Decamethylcyclopentasiloxane (D5) in Rainbow Trout[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(23): 10252-10261.
- [6] MCLACHLAN M S, WANIA F. Are Cyclic Volatile Methylsiloxanes POPs? For Rigorous Science in Regulatory Decision Making[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(20): 8607-8609.
- [7] GENTRY R, FRANZEN A, LANDINGHAM C V, et al. A Global Human Health Risk Assessment for Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)[J]. Toxicology Letters, 2017, 279(Sup.1): 23-41.
- [8] SIDDIQUI W H, STUMP D G, PLOTZKE K P, et al. A Two-Generation Reproductive Toxicity Study of Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in Rats Exposed by Whole-Body Vapor Inhalation[J]. Reproductive Toxicology, 2007, 23(2): 202-215.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 烟草术语 第3部分: 烟用材料: GB/T 18771.3—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Tobacco Vocabulary Part 3: Material for Tobacco Products: GB/T 18771.3-2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [10] 汪宣, 朱翔, 徐文君. 卷烟包装材料中 VOCs 和 SVOCs 一致性评价技术研究[J]. 包装工程, 2023, 44(3): 233-240.
WANG X, ZHU X, XU W J. Consistency Evaluation Technology of VOCs and SVOCs in Packaging Material for Cigarette[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(3): 233-240.
- [11] 张士军, 郑军, 梁文波, 等. 有机硅氧烷对光油乳液性能的影响[J]. 广东化工, 2010, 37(5): 110-112.
ZHANG S J, ZHENG J, LIANG W B, et al. The Effect of Siloxane to Emulsion Properties[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(5): 110-112.
- [12] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 化妆品中八甲基环四硅氧烷(D4)和十甲基环五硅氧烷(D5)的测定 气相色谱法: GB/T 40955—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration. Determination of Octamethylcyclotetrasiloxane(D4) and Decamethylcyclopentasiloxane(D5) in Cosmetics by Gas Chromatography: GB/T 40955-2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [13] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 纺织染整助剂产品中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)和十二甲基环六硅氧烷(D6)的测定: GB/T 40323—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration. Determination of Octamethylcyclotetrasiloxane(D4), Decamethylcyclopentasiloxane(D5) and Dodecamethylcyclohexasiloxane(D6) in Textile Dyeing and Finishing Auxiliaries: GB/T 40323-2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [14] BROTHERS H M, BOVENS E, BRUNI A, et al. A Practical Gas Chromatography Flame Ionization Detection Method for the Determination of Octamethylcyclotetrasiloxane, Decamethylcyclopentasiloxane, and Do-

- decamethylcyclohexasiloxane in Silicone Emulsions[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1441: 116-125.
- [15] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 纺织品 甲基环硅氧烷残留量的测定: GB/T 40909—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- State Administration for Market Regulation, Standardization Administration. Textiles Determination of Methylcyclosiloxane Residues: GB/T 40909-2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [16] GHIDOTTI M, FABBRI D, TORRI C. Determination of Linear and Cyclic Volatile Methyl Siloxanes in Biogas and Biomethane by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. *Talanta*, 2019, 195: 258-264.
- [17] BIESTERBOS J W H, BECKMANN G, ANZION R B M, et al. Sensitive Method for Quantification of Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and Decamethylcyclopentasiloxane (D5) in End-Exhaled Air by Thermal Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(12): 5794-5799.
- [18] 殷奕, 那勃, 张黎明. 顶空-气相色谱法测定溶剂型油墨中 22 种有机溶剂[J]. *包装工程*, 2022, 43(7): 132-138.
- YIN Y, NA B, ZHANG L M. Determination of 22 Organic Solvents in Solvent-Based Inks by Headspace-Gas Chromatography[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(7): 132-138.
- [19] 景波, 杨青华, 林勤保. 静态顶空-气相色谱质谱联用结合感官评价分析 3 种胶黏剂中的气味物质[J]. *包装工程*, 2023, 44(3): 73-79.
- JING B, YANG Q H, LIN Q B. Determination of Odour Substances from Three Adhesives Based on HS-GC-MS and Sensory Evaluation[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(3): 73-79.
- [20] 王永华. 顶空气相色谱分析原理与技术[J]. *中国环境监测*, 2006, 22(2): 7-13.
- WANG Y H. Theory and Technology of Headspace Gas Chromatograph Analysis[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2006, 22(2): 7-13.